









FUEL HOSE

Patent number: WO0123795
Publication date: 2001-04-05
Inventor: NISHI EIICHI (JP); NAGASHIMA MASAKO (JP)
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD (JP); NISHI EIICHI (JP);
NAGASHIMA MASAKO (JP)
Classification:
- international: *B32B1/08; B32B27/08; F16L11/12; B32B1/00;*
B32B27/08; F16L11/12; (IPC1-7): F16L11/12;
B32B1/08; B32B27/30; F16L11/11
- european: B32B1/08; B32B27/08; F16L11/12
Application number: WO2000JP06723 20000928
Priority number(s): JP19990277821 19990930

Also published as:

 EP1217278 (A1)
 US6655414 (B2)
 US2002104575 (A1)

Cited documents:

 JP10311461
 JP8104806
 JP7018026
 JP7205328
 JP10259216

Report a data error here

Abstract of WO0123795

A two-layer structured fuel hose having an inner layer of a fluoro resin and an outer layer of a thermoplastic resin, characterized in that the fluoro resin has a tensile strength at break greater than 21 Mpa, the inner layer has electrical conductivity and gas-barrier property, and the fluoro resin is capable of undergoing melt adhesion with the thermoplastic resin. The hose preferably has a corrugated region at a midpoint thereof for improving bending property. The above hose exhibits excellent adhesiveness between the layers with no use of an adhesive agent and has anti-static property.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月5日 (05.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/23795 A1

(51) 国際特許分類: F16L 11/12, 11/11, B32B 1/08, 27/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06723

(22) 国際出願日: 2000年9月28日 (28.09.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/277821 1999年9月30日 (30.09.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名謙治, 外 (SENNMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西 栄一 (NISHI, Eiichi) [JP/JP], 長島雅子 (NAGASHIMA, Masako) [JP/JP]; 〒210-0924 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2号 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) Title: FUEL HOSE

(54) 発明の名称: 燃料用ホース

(57) Abstract: A two-layer structured fuel hose having an inner layer of a fluororesin and an outer layer of a thermoplastic resin, characterized in that the fluororesin has a tensile strength at break greater than 21 Mpa, the inner layer has electrical conductivity and gas-barrier property, and the fluororesin is capable of undergoing melt adhesion with the thermoplastic resin. The hose preferably has a corrugated region at a midpoint thereof for improving bending property. The above hose exhibits excellent adhesiveness between the layers with no use of an adhesive agent and has anti-static property.

(57) 要約:

接着剤を使用せずに層間接着性に優れ、帯電防止機能を有する内層がフッ素樹脂である2層構造の燃料用ホースを提供する。フッ素樹脂の内層と熱可塑性樹脂の外層の2層構造ホースにおいて、フッ素樹脂の引張破断強度 $> 21 \text{ MPa}$ 、内層は導電性及びガスバリアー性を有し、フッ素樹脂は熱可塑性樹脂と熔融接着性を有するようにする。また、波形領域を形成して曲げ性を向上させる。

WO 01/23795 A1

明細書

燃料用ホース

技術分野

本発明は、層間の接着力に優れ、かつ帯電防止機能を有する 2 層構造の燃料用ホースに関する。

背景技術

従来、フッ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、非粘着性、低摩擦性及び低誘電特性等に優れているため、幅広い分野で用いられている。例えば、フッ素樹脂のフィルムなどを金属やガラスなどの無機材料や合成樹脂などの有機材料からなる基材の表面に積層して基材を被覆する表面被覆材としての用途が知られている。また積層体の用途としては、重要なものとして、高温環境等の過酷な条件にさらされる自動車のエンジンルーム内で使用される燃料用ホースが挙げられる。

燃料用ホースは、アルコールや芳香族化合物を含むガソリン燃料が移送される配管用ホースである。近年、ガソリン透過に関する規制は一段と厳しくなっており、これらに対する対策として、2 層構造等の多層構造のホースが提案され、とりわけ燃料に直接接する内層には、燃料中に存在するエタノールやメタノール等の腐食性の材料に対する耐薬品性及びこれらを浸透させないガスバリアー性のある樹脂を使用することが求められている。この点、内層材料としては、耐熱性、耐薬品性、ガスバリアー性のあるフッ素樹脂が最も好ましいものの一つと考えられる。

しかしながら、内層を形成するフッ素樹脂は、高い絶縁性を有していることから、ホース内を燃料が通過する際に静電気が発生して帯電を生じやすく、ホースに穴が発生することによる燃料漏れ、放電による種々の問題がある。そこで、発生する静電気を逃がすために導電性を付与する等のフッ素樹脂の帯電防止化が必要となる。

一方、燃料用ホースの外層には、通常比較的耐久性があるポリアミド6、ポリアミド11、及びポリアミド12等のポリアミド系樹脂が使用されることが多い。

従来、フッ素樹脂からなる内層とこれに隣接するポリアミド等の外層からなる2層構造を含む燃料用ホースを構成しようとするとき次のような問題があった。すなわち、フッ素樹脂は本来、接着性の低い材料であり、フッ素樹脂のチューブを直接外層の基材に融着させようとしても十分な接着強度は得られない。また、ある程度の接着力を有しても、基材の種類により接着力がばらつきやすく、接着力が実用的に不十分であるという問題があった。

このため、内層のフッ素樹脂と外層のポリアミド層との間に接着剤の層を介在させた3層構造のホースとする試みも行われている。

しかしながら、こうした接着剤は、フッ素樹脂と比較して耐薬品性、耐水性、耐熱性が不十分であり、この部分がフッ素樹脂を用いた積層構造における問題発生の原因となることが少なくなかった。また、製造工程上も接着剤を使用するためには、フッ素樹脂の表面処理工程やプライマー処理工程が必要とされることが多かった。さらに、接着剤を積層する工程があることから、高コストになる。すなわち、かかる燃料用ホースは、最低でも外層、接着層、内層が必要であり、3層以上の多層ホースになる。一般的に層数が増えるほど押出機の使用台数が増えることから、高コストになる。

さらに燃料用ホースは、基本的に、それぞれ自動車の特定構造における配置及びスペース上の制約に対応させるため、押出成形により製造した直管状チューブの全長にわたって、種々の角度に曲げ加工される。ホースの曲げ加工は、工程が増えるというだけではなく、しわが形成される恐れがある。しわが形成されると、その領域に応力が集中し、ホースの使用寿命が大幅に短くなると云う問題がある。

本発明は、接着剤を使用することなく層間の接着力にすぐれ、かつ帯電防止機能を有するフッ素樹脂からなる内層とこれに隣接する外層からなる2層構造で、望ましくは曲げ加工することなく自動車に搭載出来る燃料用ホースを提供しようとするものである。

発明の開示

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明に従えば、フッ素樹脂からなる内層とこれに隣接するフッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる外層の2層構造を含む燃料用ホースであって、

上記フッ素樹脂の引張破断強度 $> 21 \text{ MPa}$ であり、

上記内層は、導電性及びガスバリアー性を有し、かつ

上記内層のフッ素樹脂は上記外層の熱可塑性樹脂と溶融接着性を有するものであることを特徴とする燃料用ホース、が提供される。

また、本発明に従えば、上記燃料用ホースにおいて、その途中に波形領域を有する燃料用ホースが提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

本発明は、フッ素樹脂からなる内層とこれに隣接するフッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる外層の2層構造を含む燃料用ホースであるが、外層に用いるフッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、種々の熱可塑性樹脂を使用する。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の（メタ）アクリル樹脂；ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリイミド、ポリアミド・イミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアセタール、塩化ビニル樹脂などが挙げられる。また、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー等のエラストマーであってもよい。

これらの樹脂は、単独でまたはブレンドして使用することができる。

特に、柔軟性、低温衝撃性の良好なポリアミドが好ましく、なかでもポリアミ

ド6、ポリアミド11またはポリアミド12が好ましい。

本発明において内層として使用するフッ素樹脂としては、基本的には従来から公知のあらゆるフッ素樹脂を使用できるが、とりわけエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体が好ましく、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体（以下、ETFEと称する。）が最も好ましい。

ETFEとしては、テトラフルオロエチレンとエチレンとを70/30～30/70（モル比）で共重合させたもの、またはさらにこれらと1種以上のフルオロオレフィンやプロピレン等エチレン以外の他の共重合可能なモノマーとを共重合させたものが好ましい。より好ましい共重合体は、テトラフルオロエチレン/エチレン/他のモノマーがモル比で（60～30）/（20～60）/（0～40）、特に（60～40）/（35～60）/（0～5）の割合で共重合されたものである。

かかる共重合可能なモノマーとしては、プロピレン、ブテン等の α -オレフィン；フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、（パーフルオロブチル）エチレン等の不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン；アルキルビニルエーテル、（フルオロアルキル）ビニルエーテル等のビニルエーテル類；（フルオロアルキル）アクリレート、（フルオロアルキル）メタクリレート等の（メタ）アクリレート等が挙げられ、さらにヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）等の不飽和基に水素原子を有しないモノマーを併用することもできる。以上のように本発明においてETFEとは、このような共重合可能なモノマーとの共重合体を含むエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体の意味で使用する。なお、ETFEは、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等公知の各種重合方法により製造できる。

本発明においては、内層のフッ素樹脂は、外層の熱可塑性樹脂と熔融接着性を有するものであることに特徴を有する。

かかる熔融接着性を有するフッ素樹脂としては、例えば以下のようなものが挙げられる。すなわち、

(1) 外層と接着するのに必要な接着性官能基を有するフッ素樹脂。

(2) メルトフローレートが40以上の熔融流動特性、及び赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $1720 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性、のうち少なくともいずれかの特性を有するETFE。

(1) の接着性官能基の導入方法としては、

①当該フッ素樹脂とグラフト化が可能な結合性基と接着性付与官能基を有する化合物（以下、グラフト性化合物と云う。）をグラフトさせる方法（特開平7-173230号、特開平7-173446号、特開平7-173447号、特開平10-311461号等参照）、および

②フッ素樹脂重合時に、共重合可能なモノマーの少なくとも1つ以上に官能基を含有させる方法がある。

ここで、接着性付与官能基とは、反応性や極性を有する基で、例えば、カルボキシル基、カルボキシル基が脱水縮合した残基（カルボン酸無水物残基）、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、エステル基、アミド基、酸アミド基、アルデヒド基、アミノ基、加水分解性シリル基、シアノ基などが挙げられる。

①フッ素樹脂へのグラフトは、例えば、ETFEの場合、ETFE、グラフト性化合物及びラジカル発生剤を、ラジカルが発生する温度下で熔融混合して、ETFEにグラフト性化合物をグラフトすればよい。最も好ましくは、押出成形機や射出成形機のシリンダー中で熔融混練しながらグラフト化を行う方法である。グラフト化されたETFEは、ペレットなどの成形材料となしうる。なお、後記するように押出成形機等の成形機中でグラフト化を行い引続き多層押出等を行い多層ホース等の成形物を得ることもできる。

グラフト性化合物としては、(a) α 、 β 不飽和二重結合を末端に有する有機基、パーオキシ基及びアミノ基から選ばれた結合性基と、上記した(b)カルボキシル基、カルボン酸無水物残基、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、エステル基、アミド基、酸アミド基、アルデヒド基、アミノ基、加水分解性シリル基、シアノ基から選ばれる少なくとも1種の接着性付与官能基とを有する化合物が好ましい。

なかでも、不飽和カルボン酸、エポキシ基含有不飽和化合物、加水分解性シリル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有パーオキシ化合物などが好ましく、不飽和カルボン酸無水物が最も好ましい。不飽和カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水フマル酸が挙げられる。

また、ラジカル発生剤としては、分解温度が120～350℃の範囲で、半減期が1分前後のものが好ましい、例えば、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が挙げられる。

②ETFE重合時に、共重合可能なモノマーの少なくとも1つ以上に官能基を含有させる方法において、用いる官能基含有モノマーとしては、例えば次のようなものが挙げられる。すなわち、

(a) $R^1 (OCFXCF_2)_m OCF=CF_2$ (ここで R^1 は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、Xは弗素原子またはトリフルオロメチル基、mは1～6の整数を表す。) などのパーフルオロビニルエーテル系モノマー；

(b) $CH_3OC(=O)CF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ や $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ などの容易にカルボン酸基やスルホン酸基に変換可能な基を有するパーフルオロビニルエーテルモノマー；

(c) 酢酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；

(d) エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル系モノマー；及び

(e) メチルアリルエーテルなどのアリルエーテル系モノマー等が挙げられる。

これらのモノマーは、その1種を用いても良いし、さらに2種以上組み合わせて使用してもよい。遊離ラジカルなどによりさらに官能基を発現させてもよい。

なお、重合開始剤として官能基を含有する化合物を用いることもできる。さらに、当該重合したフッ素樹脂に、加熱処理、遊離ラジカルによる処理、酸性処理、塩基性処理等の後処理を行うことにより、新たな官能基を出現させてもよい。

(2) また、熔融接着性を有するフッ素樹脂としては（フィラー等を含まない状態で）、メルトフローレート（以下、MFRと略す。）が40以上の熔融流動特

性を有するE T F E、及び／又は赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $1720 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性を有するE T F Eであってもよい。

本発明において、M F Rとは、A S T M D-3159に規定された方法により測定される値である。すなわち、 297°C 、 49 N で10分間に径 2 mm 、長さ 10 mm のノズルを通過する溶融E T F Eの量($\text{g}/10 \text{ min}$)で示される。

M F Rは、樹脂の溶融流動特性の指標であり、分子量の指標でもある。通常重合で得られるE T F EのM F R ($\text{g}/10 \text{ min}$)は、40未満であり、接着力が低いのに対し、M F Rが40以上の高い溶融流動特性のものであると大きな接着力を有する。好ましくはM F Rが50以上、更に好ましくは60以上である。上限は実質的に無限大（温度 297°C で液体）であってもよい。

一方、波数 $1720 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内における顕著な赤外線の吸収ピークは、E T F Eから水素原子、フッ素原子などを引き抜く反応により分子鎖に新たに発生した二重結合が、酸素分子と反応して生成した官能基に起因するものと考えられ、かかる官能基の生成によりその溶融接着性は顕著に向上し、従来接着力が充分でない材料や接着が不可能であった材料に対しても大きな接着力を有するのである。これは通常の重合法により得られた接着性の低いE T F Eには、かかる吸収ピークが存在しないことから明らかである。

特に、 1759 cm^{-1} または 1788 cm^{-1} に顕著な吸収ピークを有するE T F Eは、他材料との接着力が飛躍的に増大するため特に好ましい。

なお、ここで、赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $1720 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に顕著な吸収ピークを有するとは、E T F Eの $100 \mu\text{m}$ 厚フィルムのサンプルを赤外線吸収スペクトル測定した場合に、吸光度が0.002以上の吸収ピークが波数 $1720 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に存在することをいう。

さらに好ましくは、(3)メルトフローレートが40以上の溶融流動特性を有し、かつ赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $1720 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性を有するE T F Eは、特に高い溶融接着性を有するので最も望ましい。

このようなMFRが40以上の熔融流動特性や赤外線吸収スペクトル特性を有するETFEは、通常の重合法で得られるETFE（MFRが40未満のもの）を①高エネルギー線等の照射、②300℃以上、好ましくは330～400℃で5～30分間の加熱処理、若しくは③パーオキシド類と、その分解温度以上で熔融混練し、パーオキシド類から発生する遊離ラジカルにより分子鎖の切断を引起し低分子化すること等により得られる（特開平11-320770号参照）。

なお、ETFEの重合時に、連鎖移動剤の種類や添加量を調整して、通常のETFEより低分子量の重合体とすることによりMFRが40以上のETFEを得ることもできる。ただし、重合条件の選択により得られたMFRが40以上のETFEは、上記赤外線吸収特性は有しない。

本発明における内層は、導電性を有するものであり、好ましくは、帯電防止機能を有効に奏させる点から、その体積固有抵抗率が、 $1 \sim 10^9$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) のものである。

導電性の付与は、導電性付与フィラーを内層に添加することにより行われる。

導電性付与フィラーとしては、銅、ニッケル、銀などの金属粉末；鉄、ステンレスなどの金属繊維；カーボンブラックや、酸化亜鉛、ガラスビーズ、酸化チタンなどの表面を金属スパッタリング、無電解メッキなどによるコーティングした金属無機化合物が挙げられる。中でもカーボンブラックは、粒子表面に水酸基やカルボキシル基が存在し、これも接着性基として内層の接着性を向上させることが可能であり最も好ましい。

導電性付与フィラーの配合量は、フィラーの種類、フッ素樹脂の種類、ホースの設計導電性能、成形条件などにより適宜決定されるが、おおむねフッ素樹脂100質量部に対して1～30質量部、特に5～20質量部が好ましい。

本発明の燃料用ホースを形成する外層のフッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂層、及び内層の導電性フッ素樹脂層には、その性能を損なわない範囲において、シリカ、カーボン、ガラス繊維や炭素繊維などの充填剤、顔料、可塑剤、接着付与剤、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、難燃剤、光安定剤などの任意の成分を混合することが可能である。また、ETFEには、所定の接着性を維

持しうる限り他の樹脂を配合することができ、通常のE T F Eを配合してもよい。

また、内層の補強剤として、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、カーボン繊維等の強化ファイバーやこれらのフィラメントを使用することも好ましい。上記した①高エネルギー線の照射、②加熱処理、③遊離ラジカルにより分子鎖の切断を引起し低分子化する等の手段で熔融接着性を向上させた場合、引張破断強度が低下する場合があるが、このような強化ファイバー等をフィラーとして使用することにより、内層であるフッ素樹脂の必要な引張破断強度 $> 21 \text{ MPa}$ を確保することができる。フッ素樹脂の引張破断強度が 21 MPa 以下であると、ホースの強度が弱くなり好ましくない。

本発明の燃料用ホースのサイズは、特に限定されないが、外径は、 $5 \sim 30 \text{ mm}$ 、内径は、 $3 \sim 25 \text{ mm}$ の範囲が好ましい。また、燃料用ホースを構成する各層の厚みは、特に限定されないが、それぞれ $0.05 \sim 2.0 \text{ mm}$ の範囲が好ましい。例えば、一つの例を示せば、外径 8 mm 、内径 6 mm 、厚み 1 mm （内層 0.2 mm 、外層 0.8 mm ）のものが挙げられる。

本発明の2層構造を含む燃料用ホースの成形方法としては、押出機により、円筒状の内層及び外層を別々に形成し、内層に外層を熱収縮チューブにて被覆する方法や、先ず内層チューブを内層押出機で形成し、この外周面に、外層押出機で外層を形成する方法などもあるが、外層をなす熱可塑性樹脂と内層の導電性フッ素樹脂とを熔融状態で共押出成形し、両者を熱融着（熔融接着）して一段で2層構造のホースを形成する共押出成形によることが最も好ましい。

一般的には、外層、内層のそれぞれの樹脂を予めペレット化しておくことが好ましい。共押出成形する場合、すべての樹脂成分が熔融する温度において機械的に混練されることが好ましい。このような混練装置としては、たとえば、高温ニーダー、スクリー式押し出し機などを用いることができる。特に均一に導電性付与フィラーをフッ素樹脂と混合するために、同方向二軸押し出し機を用いることが好ましい。

なお、押出成形を行う際に、まず押出機の中で内層を形成するE T F Eのグラフト性化合物によるグラフト化や遊離ラジカルによるE T F Eの低分子化（熔融

接着性付与工程)を行い、引続き共押出成形を行うことにより、グラフト化と共押出し成形をほぼ同時に行うことが好ましい。

本発明の燃料用ホースにおいては、その途中に波形領域を有するものであってもよい。このような波形領域とは、ホース本体途中の適宜の領域を、波形形状、蛇腹形状、アコーディオン形状、またはコルゲート形状等に形成した領域である。

本発明の燃料用ホースは、かかる波形の折り目が複数個環状に配設されている領域を有することにより、その領域において環状の一侧を圧縮し、他側を外方に伸張することができるので、応力疲労や層間の剥離を伴うことなく容易に任意の角度で曲げることが可能になる。

波形領域の形成方法は限定されないが、まず直管状のチューブを成形した後に、引き続いてモールド成形等し、所定の波形形状等とすることにより容易に形成することができる。

なお、本発明の燃料用ホースは、ホースの全長にわたって波形領域を有するものだけでなく、部分的に波形領域を有するものであってもよい。

本発明において燃料用ホースの各物性（但し、引張破断強度については、内層用樹脂そのものの物性）は以下のようにして測定されたものである。

①接着強度（溶融接着強度）：

試料サンプルとして、ホース（積層ホース）を20cm長に切断し、それをさらに縦に切断したものを使用する。外層と内層を端から1cm強制的に剥離し、使用機器として小型テンシロンを用いて、外層と内層をはさみ、片方を100mm/minで引っ張る。最高強度を接着強度（N/cm）とする。

本発明において燃料用ホースの接着強度は、20（N/cm）以上であることが好ましい。

②導電性：

体積固有抵抗率を測定した結果より評価する。

試料サンプルとしては、①で接着強度を測定した際に剥離されて得られる内層を用いる。測定機器として三菱化学製Loresta AP等を用い、四端針プローブをサンプルに9.8Nで接触させ、体積固有抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を測定す

る。

本発明において内層の体積固有抵抗率は、 $1 \sim 10^9$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 程度であることが好ましい。

③引張破断強度：

内層のフッ素樹脂から形成した4'号ダンベルを試験片としてASTM D-638に準じて測定する。但し、引き速度は 200 mm/min とする。

本発明においては、すでに述べたように、このようにして測定された内層を形成するフッ素樹脂の引張破断強度 $> 21 \text{ MPa}$ であることが重要である。これは、積層構造のホースにおいて層間の剥離が起こる前に内層の材料破壊が起こらないようにホースの強度を確保するためである。

④ガスバリアー性：

(a) 内層のガスバリアー性

JIS Z-0208に準じて暴露温度 60°C で測定する。結果は、燃料透過係数 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$) で表示する。

本発明においては、例えば試験燃料としてイソオクタン/トルエン(体積比1:1)の混合燃料を使用した場合、好ましい燃料透過係数 < 6 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$) である。

(b) 積層ホースとしてのガスバリアー性

試料サンプルとして、2層積層ホースを 10 cm 長に切断し、 $110^\circ\text{C} \times 2$ 時間で乾燥し、重量測定を行った後、これに燃料を封入し、両端を密封する。

これを 60°C の恒温槽内にセットする。24時間後にホースを取りだし、室温に戻ったところで重量測定を行う。重量変化を内層表面積と24時間で除した燃料透過係数 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$) で表示する。

本発明においては、(a)と同じ試験燃料の場合、好ましい燃料透過係数 < 6 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$) である。

なお、バリアー性を充分確保するため、内層の厚みは 0.1 mm 以上であることが好ましい。

以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例な

どにより本発明は何ら限定されるものではない。

(1) まず、ホースの内層を形成するためのETFE及びそのペレットを準備した。

〔参考例1〕

(樹脂A)

懸濁重合により、ETFE〔エチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位／(パーフルオロブチル)エチレンに基づく重合単位＝58／40.5／1.5(モル比)、以下、樹脂Aとする〕を製造した。樹脂AのMFRを測定したところ33(g/10min)であった。また、波数1720～1800cm⁻¹に吸収ピークは観測されなかった。

〔参考例2〕

(樹脂B)

連鎖移動剤仕込み率を変更し、参考例1と同様にしてETFE〔エチレンに基づく重合単位／テトラフルオロエチレンに基づく重合単位／(パーフルオロブチル)エチレンに基づく重合単位＝58／38／4(モル比)、以下、樹脂Bとする〕を製造した。樹脂BのMFRを測定したところ70(g/10min)であり、熔融接着性を有するものであった。また、波数1720～1800cm⁻¹に吸収ピークは観測されなかった。

〔参考例3〕

(ペレット1)

参考例1で合成した樹脂Aの100質量部、無水マレイン酸の1.5質量部、及びt-ブチルヒドロパーオキシドの0.2質量部を同方向二軸押し出し機に供給し、シリンダーの熔融ゾーンを300℃にして混練した。出てきたストランドの冷却を水冷で行い、ペレタイザーでストランドを切断し、熔融接着性を有するペレット1を作成した。このペレット1を水分除去のために120℃の電気炉で10時間乾燥した。

ペレット1のMFRを測定したところ30(g/10min)であった。

〔参考例4〕

(ペレット 2)

参考例 1 で合成した樹脂 A の 100 質量部、無水マレイン酸の 1.5 質量部、及び γ -ブチルヒドロパーオキシドの 0.2 質量部、カーボンブラック（電気化学工業社製）の 11 質量部を同方向二軸押し出し機に供給し、シリンダーの熔融ゾーンを 300℃ にして混練した。出てきたストランドの冷却を水冷で行い、ペレタイザーでストランドを切断し、熔融接着性を有するペレット 2 を作成した。ペレット 2 は水分除去のために 120℃ の電気炉で 10 時間乾燥した。

ペレット 2 の MFR を測定したところ 6 (g/10min) であった。

[参考例 5]

(ペレット 3)

参考例 2 で合成した樹脂 B の 100 質量部、カーボンブラック（電気化学工業社製）の 11 質量部を同方向二軸押し出し機に供給し、シリンダーの熔融ゾーンを 280℃ にして混練し、熔融接着性でかつ導電性を有するペレット 3 を作成した。ペレット 3 は水分除去のために 120℃ の電気炉で 10 時間乾燥した。

ペレット 3 の MFR を測定したところ 25 (g/10min) であった。

[参考例 6]

(ペレット 4)

参考例 1 で合成した樹脂 A の 100 質量部を 350℃ のオーブンで 60 分間熱処理を行った後、この熱処理物の 100 質量部、カーボンブラック（電気化学工業社製）の 11 質量部を同方向二軸押し出し機に供給し、シリンダーの熔融ゾーンを 300℃ にして混練し、出てきたストランドの冷却を水冷で行い、ペレタイザーでストランドを切断し、熔融接着性でかつ導電性を有するペレット 4 を作成した。ペレット 4 は水分除去のために 120℃ の電気炉で 10 時間乾燥した。ペレット 4 は、波数 1759 cm^{-1} に 0.058 の吸光度、波数 1788 cm^{-1} に 0.008 の吸光度が測定された。

ペレット 4 の MFR を測定したところ 23 (g/10min) であった。

(2) 以下、実施例 1～5、比較例 1～2 において、上記樹脂またはペレットを使用してホースを形成した。

〔実施例 1〕

ホース外層を形成するシリンダーには、ポリアミド 12 (5016 XHP、東レ社製) を供給した。また、内層を形成するシリンダーには、樹脂 A の粉体の 100 質量部、無水マレイン酸の 1.5 質量部、及び ϵ -ブチルヒドロパーオキシドの 0.2 質量部、カーボンブラック (電気化学工業社製) の 13 質量部の混合物を供給し、シリンダーの熔融ゾーン 260℃、滞留時間 3 分間で熔融接着性を有する樹脂 C を形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。

ポリアミド 12、樹脂 C の共ダイ温度を 250℃とし、引取り速度 10 m/min の 2 層共押出にて外径 8 mm、内径 6 mm の積層ホースを形成した。

外層と内層の接着強度 (熔融接着強度) を測定したところ、60 N/cm であった。なお、積層ホースを燃料油に 60℃で 120 時間浸漬後の外層と内層の接着強度を測定したところ、58 N/cm であった。

また、内層の体積固有抵抗率を測定したところ、 10^3 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であった。

ガスバリアー性 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) は、(a) 1.2、(b) < 0.001 であった。

なお、内層の樹脂 C の引張破断強度は、29 MPa であった。

〔実施例 2〕

ホース外層を形成するシリンダーにポリアミド 12 (5016 XHP、東レ社製) を供給した。また、内層を形成するシリンダーには、参考例 4 で作成した熔融接着性を有するペレット 2 を供給し、シリンダーの熔融ゾーン 260℃、滞留時間 3 分で樹脂 D を形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。

ポリアミド 12、樹脂 D の共ダイ温度を 250℃とし、引取り速度 10 m/min の 2 層共押出にて外径 8 mm、内径 6 mm の積層ホースを形成した。

外層と内層の接着強度 (熔融接着強度) を測定したところ、66 N/cm であった。なお、積層ホースを燃料油に 60℃で 120 時間浸漬後の外層と内層の接着強度を測定したところ、65 N/cm であった。

また、内層の体積固有抵抗率を測定したところ、 10^2 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であった。

ガスバリアー性 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) は、(a) 1.1、(b) < 0.001

であった。

なお、内層の樹脂Dの引張破断強度は、28 MPaであった。

〔実施例3〕

ホース外層を形成するシリンダーにポリアミド12（5016 XHP、東レ社製）を供給した。また、内層を形成するシリンダーには、参考例5で作成したペレット3を供給し、シリンダーの熔融ゾーン260℃、滞留時間3分間で樹脂Eを形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。

ポリアミド12、樹脂Eの共ダイ温度を250℃とし、引取り速度10 m/minの2層共押出にて外径8 mm、内径6 mmの積層ホースを形成した。外層と内層の接着強度（熔融接着強度）を測定したところ、62 N/cmであった。なお、積層ホースを燃料油に60℃で120時間浸漬後の外層と内層の接着強度を測定したところ、60 N/cmであった。

また、内層の体積固有抵抗率を測定したところ、 10^2 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であった。

ガスバリアー性 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) は、(a) 1.0、(b) < 0.001 であった。

なお、内層の樹脂Eの引張破断強度は、25 MPaであった。

〔実施例4〕

ホース外層を形成するシリンダーにポリアミド12（5016 XHP、東レ社製）を供給した。また、内層を形成するシリンダーには、参考例6で作成したペレット4を供給し、シリンダーの熔融ゾーン260℃、滞留時間3分間で樹脂Fを形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。

ポリアミド12、樹脂Fの共ダイ温度を250℃とし、引取り速度10 m/minの2層共押出にて外径8 mm、内径6 mmの積層ホースを形成した。外層と内層の接着強度（熔融接着強度）を測定したところ、66 N/cmであった。なお、積層ホースを燃料油に60℃で120時間浸漬後の外層と内層の接着強度を測定したところ、64 N/cmであった。

また、内層の体積固有抵抗率を測定したところ、 10^2 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であった。

ガスバリアー性 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) は、(a) 1.0、(b) < 0.001

であった。

なお、内層の樹脂Fの引張破断強度は、25MPaであった。

〔実施例5〕

実施例1～4と同様の4つの積層ホースを用いて、さらにモールド成形法にてホース全体に波形領域を有する4つのホースを作製した。

これらのホースは、いずれも、波形領域の太い部分の外径11mm、内径9.4mmであり、細い部分の外径8mm、内径6mmである波形積層ホースであった。これらの波形積層ホースについて、外層と内層の接着強度、内層の体積固有抵抗率、および内層の樹脂の引張破断強度が実施例1～4の積層ホースと同様であることを確認した。また、これらの波形積層ホースは、エンジンルーム内の構造配置に合わせて、任意の角度で曲げて装着することができる。

〔比較例1〕

ホース外層を形成するシリンダーにポリアミド12（5016XHP、東レ社製）を供給した。また、内層を形成するシリンダーには、ETFE（アフロンLM730AP、旭硝子社製）の100質量部、カーボンブラック（電気化学工業社製）の13質量部の混合物を供給し、シリンダーの熔融ゾーン260℃、滞留時間3分間で樹脂Gを形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。

ポリアミド12、樹脂Gの共ダイ温度を250℃とし、引取り速度10m/minの2層共押出にて外径8mm、内径6mmの積層ホースを形成した。

外層と内層の接着強度（熔融接着強度）を測定したところ、7N/cmであり、熔融接着性は極めて小さかった。また、内層の体積固有抵抗率を測定したところ、 10^4 ($\Omega \cdot \text{cm}$) であった。

ガスバリアー性 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) は、(a) 1.1、(b) < 0.001 であった。

なお、内層の樹脂Gの引張破断強度は、30MPaであった。

〔比較例2〕

ホース外層を形成するシリンダーにポリアミド12（5016XHP、東レ社製）を供給した。また、内層を形成するシリンダーには、ペレット1を供給し、

シリンダーの熔融ゾーン 260℃、滞留時間 3 分間で樹脂 H を形成し、シリンダーの輸送ゾーンに移送させた。

ポリアミド 12、樹脂 H の共ダイ温度を 250℃とし、引取り速度 10 m/min の 2 層共押出にて外径 8 mm、内径 6 mm の積層ホースを形成した。

外層と内層の接着強度（熔融接着強度）を測定したところ、60 N/cm であった。また、内層の体積固有抵抗率を測定したところ、 10^{16} ($\Omega \cdot \text{cm}$) 以上であり、導電性は非常に小さかった。

ガスバリアー性 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) は、(a) 1.1、(b) < 0.01 であった。

なお、内層の樹脂 H の引張破断強度は、32 MPa であった。

産業上の利用の可能性

本発明の燃料用ホースは、フッ素樹脂からなる内層とこれに隣接するフッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる外層の 2 層構造を含む燃料用ホースにおいて、内層のフッ素樹脂は外層の熱可塑性樹脂と熔融接着性を有するものであり、かつ、耐薬品性及び導電性を併せ有し、さらにその引張破断強度が充分大きい。従って本発明の燃料用ホースは、接着剤を使用することなく層間の接着力にすぐれ、またホースとして充分な強度を有し、かつ充分な帯電防止機能を有する。

さらにまた、本発明の燃料用ホースは、好ましくは波形領域を有することにより、曲げ加工することなく応力疲労や層間の剥離を伴わずに、エンジンルーム内の構造配置に合わせて、任意の角度で曲げて装着することができる。なお、波形領域を形成した場合でも、層間の接着力、ホースとしての強度、帯電防止機能が損なわれることはない。

請求の範囲

1. フッ素樹脂からなる内層とこれに隣接するフッ素樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる外層の2層構造を含む燃料用ホースであって、
上記フッ素樹脂の引張破断強度 $> 21 \text{ MPa}$ であり、
上記内層は、導電性及びガスバリアー性を有し、かつ
上記内層のフッ素樹脂は上記外層の熱可塑性樹脂と溶融接着性を有するものであることを特徴とする燃料用ホース。
2. 上記燃料用ホースは、その途中に波形領域を有する請求の範囲1に記載の燃料用ホース。
3. 上記内層と外層が溶融接着により接合されている請求の範囲1又は2に記載の燃料用ホース。
4. 外層の熱可塑性樹脂がポリアミド6、ポリアミド11又はポリアミド12である請求の範囲1、2又は3に記載の燃料用ホース。
5. 内層のフッ素樹脂がエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体である請求の範囲1～4のいずれかに記載の燃料用ホース。
6. 内層のフッ素樹脂が、グラフト化が可能な結合性基と接着性を付与する官能基とを有する化合物をエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体にグラフトして得られる接着性フッ素樹脂である請求の範囲1～5のいずれかに記載の燃料用ホース。
7. 内層のフッ素樹脂が、メルトフローレートが40以上の溶融流動特性、及び赤外線吸収スペクトルにおいて波数 $1720 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内に顕著な吸収ピークを有するという赤外線吸収特性、のうち少なくともいずれかの特性を有するエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体である請求の範囲1～5のいずれかに記載の燃料用ホース。
8. 内層の体積固有抵抗率が、 $1 \sim 10^9 (\Omega \cdot \text{cm})$ である請求の範囲1～7のいずれかに記載の燃料用ホース。
9. 内層が、導電性付与フィラーを含む請求の範囲1～8のいずれかに記載の

燃料用ホース。

10. 内層と外層が共押出し成形により形成される請求の範囲1～9のいずれかに記載の燃料用ホース。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ F16L11/12 F16L11/11 B32B1/08 B32B27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ F16L11/12 F16L11/11 B32B1/08 B32B27/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
F TERM ECLA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 10-311461, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98) (Family: none)	1-10
Y	JP, 8-104806, A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.), 23 April, 1996 (23.04.96) (Family: none)	1-5
Y	JP, 7-18026, A (Tokuyama Corp.), 20 January, 1995 (20.01.95) (Family: none)	1-10
Y	JP, 7-205328, A (Technoflow Tube Systems GmbH), 08 August, 1995 (08.08.95) & IT, 94501734, A & GB, 2281951, A & DE, 4330855, C & FR, 2709707, A & BR, 9403479, A & US, 5476080, A	2
Y	JP, 10-259216, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 September, 1998 (29.09.98) & WO, 97045467, A & EP, 842959, A	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 December, 2000 (14.12.00)

Date of mailing of the international search report
26 December, 2000 (26.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F16L11/12 F16L11/11 B32B1/08 B32B27/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. F16L11/12 F16L11/11 B32B1/08 B32B27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Fターム ECLA

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-311461, A (旭硝子株式会社), 24. 11 月. 1998 (24. 11. 98) (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, 8-104806, A (東海ゴム工業株式会社), 23. 4 月. 1996 (23. 04. 96) (ファミリーなし)	1-5
Y	JP, 7-18026, A (株式会社トクヤマ), 20. 1月. 1995 (20. 01. 95) (ファミリーなし)	1-10
Y	JP, 7-205328, A (テクノフロウ、チューブシステム ズ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング), 8. 8月. 1995 (08. 08. 95) & IT, 9450173 4, A&GB, 2281951, A&DE, 4330855, C&	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 遼

印

3N

7715

電話番号 03-3581-1101 内線 6317

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	FR, 2709707, A&BR, 9403479, A&US, 5476080, A JP, 10-259216, A (旭硝子株式会社) 29. 9月. 1998 (29. 09. 98) &WO, 97045467, A&E P, 842959, A	7